

New lead zirconate titanate-based piezoceramic material

Publication number: DE19840488
Publication date: 1999-03-11
Inventor: HELKE GUENTER DR (DE)
Applicant: CERAMTEC AG (DE)
Classification:
- **international:** **C04B35/491; H01L41/187; C04B35/49; H01L41/18;**
(IPC1-7): C04B35/491
- **europaean:** C04B35/491; H01L41/187
Application number: DE19981040488 19980904
Priority number(s): DE19981040488 19980904; DE19971038793 19970905

Report a data error here

Abstract of DE19840488

Lead zirconate titanate-based compounds of formula (I) or (II) are new piezoelectric ceramic materials. A new piezoelectric ceramic material is based on a lead zirconate titanate of formula (I) or (II). (1-u)Pb(ZrxTi1-x)O3-u'A<2+>(B'0.251+B0.755+)O3(+wMe25+O5) (I) and (1-u-v)Pb(ZrxTi1-x)O3-uA1+B5+O3-v(Sr1-yBay)2Nb2O7 (II): A1+ = alkali metal (preferably Na and/or K) ion; A2+ = alkaline earth metal (preferably Sr and/or Ba) ion; B' = alkali metal (preferably Na and/or K) ion; B, Me and B5+ = pentavalent metal selected from Ta, Sb and preferably Nb; x = 0.40 to 0.55; u' = 0 to 0.10; y = 0 to 1.0; u, v = 0 to 0.05; and w = 0 to 1 wt.%. An Independent claim is also included for production of the above piezoelectric ceramic material by: (a) incorporating, as a ternary or quaternary solid solution in lead zirconate titanate, the corresponding lead-free perovskite of formula A1+B5+O3 or A2+B'0.251+B0.755+O3 optionally in combination with the corresponding alkaline earth metal niobate of pyrochlor type, the raw materials being metal oxides or carbonates; (b) processing by the mixed oxide route; and (c) densely sintering the resulting green body at below 1150 deg C.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 198 40 488 A 1**

51 Int. Cl.⁶:
C 04 B 35/491

21 Aktenzeichen: 198 40 488.3
22 Anmeldetag: 4. 9. 98
43 Offenlegungstag: 11. 3. 99

66 Innere Priorität:
197 38 793. 4 05. 09. 97

71 Anmelder:
CeramTec AG Innovative Ceramic Engineering,
73207 Plochingen, DE

74 Vertreter:
Dr. Franz Uppena und Kollegen, 53840 Troisdorf

72 Erfinder:
Helke, Günter, Dr., 91207 Lauf, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- 54 Hochleistungs-Piezokeramik
57 Die vorliegende Erfindung beschreibt piezoelektrische
Keramikmaterialien auf Basis von Bleizikonattitanat, die
sich durch hervorragende thermische und zeitliche Stabi-
lität der funktionellen Kenngrößen auszeichnen.

DE 198 40 488 A 1

DE 198 40 488 A 1

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein piezoelektrisches Keramikmaterial auf Basis von Bleizirkonattitanat, das sich durch eine hervorragende thermische und zeitliche Stabilität der funktionellen Kenngrößen auszeichnet.

- 5 Für den Einsatz von Piezokeramik für Sensoren, insbesondere in der KFZ-Technik (Klopfsensoren, Drehraten-Sensoren, Rückfahrsensoren) sind Werkstoffe mit hoher piezoelektrischer Aktivität bei hoher thermischer und zeitlicher Stabilität (hohe Curie-Temperatur, geringen Temperaturkoeffizienten und niedrigen Alterungsraten) der funktionellen Kenngrößen erforderlich.

- Für die Weiterführung der Entwicklung auf dem Gebiet der Vielschicht-Aktoren werden Piezokeramiken mit großen
10 Deformationsdefekten und hoher Curie-Temperatur benötigt.

Piezokeramische Werkstoffe bestehen seit langem aus Zusammensetzungen auf der Basis der festen Lösungen (Mischkristalle) von Bleizirkonat (PbZrO_3) und Bleititanat (PbTiO_3). Vielfältige Modifikationen des Grundsystems sind durch Substitution und/oder Zusatz von Metallionen in begrenzten Konzentrationen möglich, wenn die betreffenden Ionen Voraussetzungen bezüglich Wertigkeit, Ionenradius und Charakter der chemischen Bindung erfüllen.

- 15 Unter Substitution im ursprünglichen Sinne ist der partielle Ersatz der Ionen Pb^{2+} bzw. Zr^{4+} und Ti^{4+} durch Ionen gleicher Wertigkeit und ähnlicher Ionenradien, wie Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} bzw. Sn^{4+} zu verstehen. Solche Substitutionen bewirken einerseits eine Erhöhung der piezoelektrischen Aktivität, können andererseits aber auch die thermische Stabilität des piezoelektrischen Zustandes beeinträchtigen.

- Eine Modifikation der Grundzusammensetzung durch Dotierung mit Ionen abweichender Wertigkeit gegenüber den
20 ursprünglichen Ionen führt zu einer weitergehenden Diversifizierung der dielektrischen und elektromechanischen Eigenschaften.

- Ionen aus der "Weichmacher"-Gruppe La^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{5+} , Nb^{5+} wirken im Grundsystem als Donatoren und ergeben Piezokeramiken, die sich durch eine große Dielektrizitätskonstante und eine hohe elektromechanische Aktivität auszeichnen, aber auch durch hohe dielektrische und mechanische Verluste sowie eine Abhängigkeit der spezifischen Kenngrößen von starken elektrischen Feldern und mechanischer Belastungen gekennzeichnet sind.
25 Eine Stabilisierung der Piezokeramiken auf der Basis von Bleizirkonattitanat ergibt die Dotierung mit Ionen aus der

"Härter"-Gruppe K^+ , Fe^{3+} , Al^{3+} . Diese Ionen wirken als Akzeptoren, und in Wechselwirkung mit den Ionen des Grundsystems bewirken sie eine Verringerung der dielektrischen und mechanischen Verluste, führen aber auch zu einer Verringerung von Dielektrizitätskonstante, piezoelektrischer Aktivität und spezifischem elektrischen Widerstand.

- 30 Durch gekoppelte Substitution von Ionen der Gruppe der "Weichmacher" mit Ionen der Gruppe der "Härter" wiederum wird es möglich, die Stabilität von Piezokeramiken auf der Basis von Bleizirkonattitanat bei Aufrechterhaltung der piezoelektrischen Aktivität und der hohen Dielektrizitätskonstante deutlich zu erhöhen.

- Den gestiegenen Anforderungen der praktischen Anwendung von Piezokeramiken versuchte man schließlich durch Multikomponenten-Systeme gerecht zu werden, in denen bleihaltige Ionenkomplexe ("komplexe Verbindungen") mit
35 der allgemeinen Formulierung $\text{PbB}_{1-\alpha}\text{B}'_{\alpha}\text{O}_3$, mit B': 5- bzw. 6-wertige Kationen und B": 2-wertige Kationen, ($\alpha=1/3$ oder $1/2$ in Abhängigkeit von der Wertigkeit des Kations B'), teilweise den Ionenkomplex $\text{Pb}^{2+}(\text{Zr}^{4+}, \text{Ti}^{4+})\text{O}_3$ ersetzen.

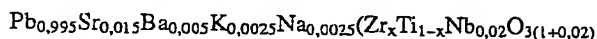
Durch Substitution einer oder mehrerer der komplexen Verbindungen, die auch als sog. Relaxor-Ferroelektrika bekannt sind, entstehen einphasige Mehrkomponenten-Systeme (z. B. als ternäre oder quaternäre feste Lösungen) mit Perowskitstruktur.

- 40 Zur Verbesserung der Eigenschaften von Bleizirkonattitanat-Keramiken führt auch die Substitution von bleifreien Verbindungen mit Perowskitstruktur wie BiFeO_3 , KNbO_3 , NaNbO_3 , $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$.

Diese Piezokeramiken gehören zur großen Familie der (keramischen) Ferroelektrika. Als keramische Ferroelektrika sind auch bleifreie Zusammensetzungen, wie $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$, $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Nb}_2\text{O}_6$ bekannt.

- Insgesamt existiert mit den unterschiedlichsten Modifikationen des Grundsystems der festen Lösungen von Bleizirkonattitanat eine große Zusammensetzungsvielfalt, mit der es in vielen Fällen möglich war, eine jeweils anwendungsge-
45 rechte Spezifikation der dielektrischen und elektromechanischen Eigenschaften piezoelektrischer Werkstoffe für unterschiedliche Wandlerfunktionen zu realisieren.

- Aus [1] Eyraud, L., Eyraud, P., Mathieu, J. C., Claudel, B. "Effect of Simultaneous Heterovalent Substitutions on Both Cationic Sites on the Electrical Conductivity and Ageing of PZT Type Ceramics" (Ferroelectrics 50 (1983) 103-110),
50 [2] Eyraud, L., Eyraud, P., Claudel, B. "Influence of Simultaneous Heterovalent Substitutions in Both Cationic Sites on the Ferroelectric Properties of PZT Type Ceramics" (J. Solid State Chem. 53 (1984) 266-272), [3] Ohenassion, H., Gonnard, P., Troccaz, L., Eyraud, L., Eyraud, P. "Caractérisation de la stabilité d'un élément piézoélectrique du type PZT sous compression uniaxiale rapide" (Revue Phys. Appl. 18 (1983) 479-486) und [4] Eyraud, L., Eyraud, P., Bauer, F. "Current Research in the Field of PZT Ceramics and Ferroelectric" (Polymers Adv. Cer. Mat. 1 (1986) 3, 223-231) ist die Zusammensetzungsreihe
55



$x=0,52 \dots 0,54$

- 60 bekannt.

- Die konkreten Zusammensetzungen wurden unkonventionell durch Oxalat-Mischfällung in einem naßchemischen Prozeß präpariert. Ziel dieser Arbeiten war die Herstellung von Zusammensetzungen mit sehr niedriger elektrischer Leitfähigkeit durch Kompensation der Wertigkeit von heterovalenten Substituenten und schließlich in der Stabilisierung der funktionellen Eigenschaften gegenüber größeren mechanischen Belastungen. Die optimale Konzentration der Substituenten wurde durch Trial und Error gefunden, und als beständige Zusammensetzung bezüglich der mechanischen Belastbarkeit ergab sich die Formulierung mit dem Zr^{4+} -Gehalt $x=0,53$. Charakterisiert werden die Zusammensetzungen in [3] und [4]. Das Stabilitätskriterium für diese Zusammensetzungen war die Beständigkeit bezüglich mechanischer Belastung. Angaben zu Curietemperatur, Temperaturkoeffizienten und Alterungsraten wurden nicht gemacht. Die optimale

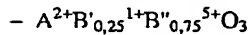
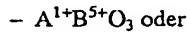
Sintertemperatur wurde mit 1230°C angegeben. Die in diesen Arbeiten zur Herstellung der Verbindungen verwendete naßchemische Präparation ist großtechnisch nur mit beträchtlichem Aufwand umsetzbar.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe war, modifizierte Piezokeramiken auf der Basis von Bleizirkonattitanat mit hoher Depolarisationsfestigkeit bei hohen mechanischen (Stoß-)Belastungen (für Gaszünder) und insbesondere mit geringen Temperaturkoeffizienten und Alterungsraten der funktionellen Kenngrößen, hoher Curietemperatur (für Sensoren) sowie großem Deformationseffekt (für Aktoren) bereitzustellen. Dabei sollten diese Piezokeramiken über die konventionelle Mischoxid-Route synthetisiert und bei Temperaturen unter 1150°C gesintert werden können.

Gelöst wurde diese Aufgabe durch ein piezoelektrisches Keramikmaterial auf Basis von Bleizirkonattitanat mit den Kennzeichen des 1. oder 2. Anspruchs. Vorzugsweise Ausgestaltungen sind in den Unteransprüchen charakterisiert.

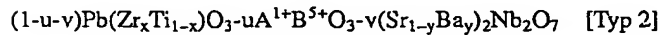
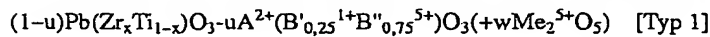
Überraschenderweise wurde festgestellt, daß beim Bleizirkonattitanat (mit Perowskitstruktur $A^{2+}B^{4+}O_3$) durch partielle Substitution mit ferroelektrisch aktiven Verbindungen die angestrebte Stabilisierung der Werkstoffe erreicht und gleichzeitig die Verringerung der Sintertemperatur ermöglicht werden kann.

Erfindungsgemäß werden dazu die als Modifikationen von Bleizirkonattitanat (Perowskitstruktur $A^{2+}B^{4+}O_3$) an sich bekannten Erdalkalimetalle Sr^{2+} , Ba^{2+} , Alkalimetalle K^+ , Na^+ und Metalle Nb^{5+} , Sb^{5+} , Tag über bleifreie Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung



für heterovalente Ionenkombinationen (gegenüber $A^{2+}B^{4+}O_3$) mit Perowskitstruktur und gegebenenfalls in Kombination mit einem Erdalkaliniobat $(Ba_{1-x}Sr_x)_2Nb_2O_7$ (Pyrochlor-Typ) über ternäre bzw. quaternäre feste Lösungen stöchiometrisch eingebaut. Gegebenenfalls kann zur Erhöhung der piezoelektrischen Aktivität der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auch mit einem Überschuß von "Weichmacher"-Ionen (Nichtstöchiometrie <1 Gew.-%) gearbeitet werden.

Die allgemeine Formulierung der so gebildeten erfindungsgemäßen ternären bzw. quaternären festen Lösungen sind:



Für das Kation A^{2+} im Typ 1 kann zudem eine Kombination der Ionen Sr^{2+} und Ba^{2+} in einem bestimmten Konzentrationsverhältnis, vorzugsweise die Kombinationen $Sr_{0,7}Ba_{0,3}$, $Sr_{0,75}Ba_{0,25}$ oder $Sr_{0,8}Ba_{0,2}$, besonders bevorzugt die Kombination $Sr_{0,75}Ba_{0,25}$ stehen, und das Kation A^{1+} im Typ 2 kann durch K^+ , Na^+ in einem bestimmten Konzentrationsverhältnis, vorzugsweise durch die Kombinationen $K_{0,4}Na_{0,6}$, $K_{0,45}Na_{0,55}$, $K_{0,5}Na_{0,5}$, $K_{0,55}Na_{0,45}$, $K_{0,6}Na_{0,4}$, besonders bevorzugt durch die Kombination $K_{0,5}Na_{0,5}$ repräsentiert werden.

Die erfindungsgemäßen Keramikmaterialien vom Typ 1 können erhalten werden durch Modifikation von Bleizirkonattitanat mit komplexen, bleifreien Perowskiten der allgemeinen Zusammensetzung $A^{2+}B'_{0,25}{}^{1+}B''_{0,75}{}^{5+}O_3$ (Verbindung von Erdalkalimetallionen Ba^{2+} , Sr^{2+} in Kombinationen von Alkalionen $B'=K^+$, Na^+ mit 5-wertigen Metallionen $B''=Nb$, Ta, Sb), wobei

$$x = 0,40 \dots 0,55$$

$$u = 0 \dots 0,10$$

$$(w = 0 \dots 1 \text{ Gew.-%})$$

$$Me^{5+} = Nb^{5+}, Ta^{5+}, Sb^{5+} \text{ bedeutet.}$$

Der erfindungsgemäße Typ 2 kann erhalten werden durch Modifikation von Bleizirkonattitanat mit Doppeloxiden (Perowskit) der allgemeinen Zusammensetzung $A^{1+}B^{5+}O_3$ von Alkalimetallen, vorzugsweise von K^+ und/oder Na^+ , mit fünfwertigen Metallen, beispielsweise mit den Metallionen Nb^{5+} , Ta^{5+} , Sb^{5+} , vorzugsweise mit Nb^{5+} , in Kombination mit einem Erdalkaliniobat vom Pyrochlor-Typ, vorzugsweise mit einem $(Ba_{1-x}Sr_x)_2Nb_2O_7$, wobei

$$x = 0,40 \dots 0,55$$

$$u+v = 0 \dots 0,05$$

$$y = 0 \dots 1,0 \text{ bedeutet.}$$

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß die erfindungsgemäßen Keramikmaterialien sich durch eine hervorragende thermische und zeitliche Stabilität der funktionellen Kenngrößen auszeichnen. Dabei zeichnen sich die erfindungsgemäßen Keramikmaterialien durch folgende Stabilitätskriterien aus:

- Temperaturkoeffizienten

$$(-40 \dots +150^\circ\text{C}):$$

$$TK_e < 3 \cdot 10^{-3} K^{-1}$$

$$TK_k < 1 \cdot 10^{-3} K^{-1}$$

- Alterungsraten:

$$c_e < 1 \cdot 10^{-3} / \text{Dekade}$$

$$c_k < 5 \cdot 10^{-3} / \text{Dekade}$$

- Curietemperatur:

$$T_c > 300^\circ\text{C}$$

- Spannungsänderung bei wiederholter mechan. Belastung (Epot = 30 mW, = 250 mm Fallhöhe einer Kugel von 11,8 g, nach 1000 Stößen)

$$\Delta U/U < 3\%$$

Die erfindungsgemäßen ternären und quaternären festen Lösungen mit heterovalenten Substituenten (Ionenkombina-

tionen mit Ladungskompensation) lassen sich als stöchiometrische, einphasige Zusammensetzung über die konventionelle Route der sog. Mischoxidtechnik in Totalsynthese aufbereiten. Die so hergestellten Keramiken sintern überraschenderweise bei Temperaturen unterhalb 1150°C, so daß einer Verdampfung von PbO weitgehend entgegengewirkt wird.

Mit den erfindungsgemäßen Werkstoffen sind in bestimmten Zusammensetzungsbereichen auch für Multilayer-Aktoren geeignete Werkstoffe mit niedriger Sintertemperatur, großem Dehnungseffekt und hoher Curietemperatur verfügbar.

Die erfindungsgemäßen Werkstoffe zeichnen sich insbesondere durch geringe Alterungsraten und Temperaturkoeffizienten der funktionellen Kenngrößen aus und sind daher für Sensoren besonders geeignet.

Aufgrund ihrer hohen Depolarisationsfestigkeit bei wiederholter mechanischer Stoß-Belastung sind die erfindungsgemäßen Werkstoffe auch für Zündelemente geeignet.

Die stabilisierten erfindungsgemäßen piezokeramischen Werkstoffe mit großer piezoelektrischer Aktivität können vorzugsweise für die Sensorik und Aktorik und in bestimmten Fällen für Zündelemente zum Einsatz kommen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie jedoch einzuschränken:

Temäre feste Lösungen [Typ 1]

15

Beispiel 1

Erfindungsgemäß hergestellt wurde folgende Verbindung:

20 $0,98\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3-0,02\text{Sr}(\text{K}_{0,25}\text{Nb}_{0,75})\text{O}_3$

Dazu wurden die Rohstoffe als Metalloxide beziehungsweise -carbonate oder -niobate entsprechend der stöchiometrischen Zusammensetzung eingewogen und in einem geeigneten Medium in einer Kugelmühle über einen Zeitraum von 10 h gemischt und gemahlen. Anschließend wurde die Mischung getrocknet, bei einer Temperatur von 850°C kalziniert, feingemahlen, in einem Sprühtrockner granuliert und dann unter einem Druck von 100 MPa zu scheibenförmigen Prüfkörpern verpreßt. Die Prüfkörper wurden danach bei 1120°C bei einer Haltezeit von 1 h dichtgesintert. Erhalten wurden runde Scheiben mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Dicke von 1 mm.

An den so erhaltenen Prüfkörper wurden nach Metallisierung durch Einbrennen einer Silbersiebdruckpaste und Polung mit einer Spannung von 2,5 kV über eine Zeit von 5 min bei einer Temperatur von 100°C die funktionellen Kenngrößen ermittelt. Dazu wurde u. a. folgendes Meßgerät benutzt:

30 Impedanz Analyser HP 4194A für die Messung der Kapazität (Dielektrizitätszahl) und der elektromechanischen Kenngröße k_p nach dem Resonator-Meßverfahren im Einklang mit DIN IEC 483.

Für die Prüfkörper gemäß Beispiel 1 ergaben sich folgende Meßwerte:

35 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$: 1989

$\tan\delta$: 0,012

T_c : 347,3°C

k_p : 0,63

d_{33} : $440 \cdot 10^{-12} \text{ m/V}$

40 TK_e : $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$

TK_k : $-5,2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$

c_e : $-2,9 \cdot 10^{-3} / \text{Dekade}$

c_k : $1,7 \cdot 10^{-3} / \text{Dekade}$

T_s : 1120°C

45

Beispiel 2

Wie in Beispiel 1 beschrieben wurde die Verbindung:

50 $0,98\text{Pb}(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3-0,02\text{Sr}(\text{K}_{0,25}\text{Nb}_{0,75})\text{O}_3$

hergestellt.

Für die Prüfkörper gemäß Beispiel 2 ergaben sich folgende Meßwerte:

55 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$: 2220

$\tan\delta$: 0,015

T_c : 331,1°C

k_p : 0,63

d_{33} : $475 \cdot 10^{-12} \text{ m/V}$

60 TK_e : $1,9 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$

TK_k : $-5,9 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$

c_e : $-9,4 \cdot 10^{-3} / \text{Dekade}$

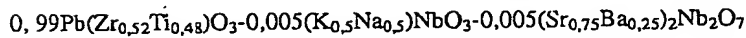
c_k : $2,6 \cdot 10^{-3} / \text{Dekade}$

T_s : 1120°C

65

Beispiel 3

Wie in Beispiel 1 beschrieben wurde die Verbindung:



hergestellt.

Für die Prüfkörper gemäß Beispiel 3 ergaben sich folgende Meßwerte:

$$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0: 1926$$

$$\tan\delta: 0,0125$$

$$T_c: 347,5^\circ\text{C}$$

$$k_p: 0,64$$

$$d_{33}: 452 \cdot 10^{-12} \text{m/V}$$

$$\text{TK}_e: 3,0 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$$

$$\text{TK}_k: -5,6 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$$

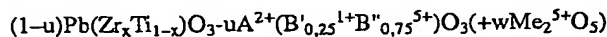
$$c_e: -6,2 \cdot 10^{-3} / \text{Dekade}$$

$$c_k: 0,7 \cdot 10^{-3} / \text{Dekade}$$

$$T_s: 1120^\circ\text{C}$$

Patentansprüche

1. Piezoelektrisches Keramikmaterial auf Basis von Bleizirkonat titanat, **dadurch gekennzeichnet**, daß es der allgemeinen Formulierung



entspricht, worin

A^{2+} für Erdalkalimetallionen, vorzugsweise für Sr^{2+} und/oder Ba^{2+} ,

B' für Alkalimetall, vorzugsweise für Na und/oder K,

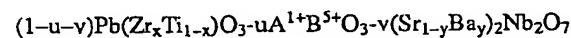
B'' und Me für ein 5-wertiges Metall aus der Reihe Nb, Ta oder Sb, vorzugsweise für Nb steht und x, u und w die folgende Bedeutung haben:

$$x = 0,40 \dots 0,55$$

$$u = 0 \dots 0,10$$

$$(w = 0 \dots 1 \text{ Gew.-%}).$$

2. Piezoelektrisches Keramikmaterial auf Basis von Bleizirkonat titanat, **dadurch gekennzeichnet**, daß es der allgemeinen Formulierung



entspricht, worin

A^{1+} für Alkalimetallionen, vorzugsweise für Na^+ und/oder K^+ ,

B^{5+} für ein 5-wertiges Metallion aus der Reihe Nb, Ta oder Sb, vorzugsweise für Nb steht und x, y, u und v die folgende Bedeutung haben:

$$x = 0,40 \dots 0,55$$

$$y = 0 \dots 1,0$$

$$u, v = 0 \dots 0,05.$$

3. Piezoelektrisches Keramikmaterial gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß es folgende Stabilitätskriterien erfüllt:

– Temperaturkoeffizienten

$$(-40 \dots +150^\circ\text{C}):$$

$$\text{TK}_e < 3 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$$

$$\text{TK}_k < 1 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$$

– Alterungsraten:

$$c_e < 1 \cdot 10^{-2} / \text{Dekade}$$

$$c_k < 5 \cdot 10^{-3} / \text{Dekade}$$

– Curietemperatur:

$$T_c > 300^\circ\text{C}$$

– Spannungsänderung bei wiederholter mechan. Belastung ($F_{\text{pot}} = 30 \text{ mW}_s = 250 \text{ mm}$ Fallhöhe einer Kugel von 11,8 g, nach 1000 Stößen):

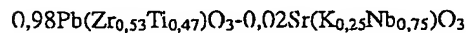
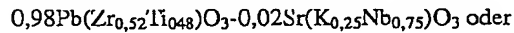
$$\Delta U/U < 3\%$$

4. Piezoelektrisches Keramikmaterial gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß für das Kation A^{2+} eine Kombination der Ionen Sr^{2+} und Ba^{2+} in einem bestimmten Konzentrationsverhältnis, vorzugsweise die Kombinationen $\text{Sr}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}$, $\text{Sr}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}$ oder $\text{Sr}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}$, besonders bevorzugt die Kombination $\text{Sr}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}$ steht.

5. Piezoelektrisches Keramikmaterial gemäß Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Kation A^{1+} durch K^+ , Na^+ in einem bestimmten Konzentrationsverhältnis, vorzugsweise durch die Kombinationen $\text{K}_{0,4}\text{Na}_{0,6}$, $\text{K}_{0,4}\text{Na}_{0,55}$,

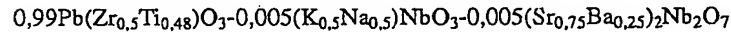
$K_{0,5}Na_{0,5}$, $K_{0,55}Na_{0,45}$, $K_{0,6}Na_{0,4}$, besonders bevorzugt durch die Kombination $K_{0,5}Na_{0,5}$ repräsentiert wird.

6. Piezoelektrisches Keramikmaterial gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es der Formel



entspricht.

7. Piezoelektrisches Keramikmaterial gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es der Formel



entspricht.

8. Verfahren zur Herstellung eines piezoelektrischen Keramikmaterials gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in Bleizirkonat-titanat die entsprechenden bleifreien Perowskite der allgemeinen Zusammensetzung $A^{1+}B^{5+}O_3$ bzw. $A^{2+}B'^{0,25^{1+}}B''^{0,75^{5+}}O_3$, gegebenenfalls in Kombination mit den entsprechenden Erdalkaliniobaten vom Pyrochlortyp über ternäre bzw. quaternäre feste Lösungen stöchiometrisch eingebaut werden, wobei die Rohstoffe als Metalloxide bzw. -carbonate eingesetzt, nach der Mischoxid-Route verarbeitet und die erhaltenen Grünkörper bei einer Sintertemperatur von $<1150^\circ\text{C}$ dicht gesintert werden.

9. Verwendung des piezoelektrischen Keramikmaterials gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 für Sensoren.

10. Verwendung des piezoelektrischen Keramikmaterials gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 für Aktoren.

11. Verwendung des piezoelektrischen Keramikmaterials gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 für Zündelemente.